

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/009654 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 8/00**, C23F 11/173

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; ., 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007702

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Juli 2003 (16.07.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 32 747.5 18. Juli 2002 (18.07.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; ., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DÖRING, Georg, Josef** [DE/DE]; B 1, 6, 68159 Mannheim (DE). **KARL, Ulrich** [DE/DE]; Grünerstr.7, 67061 Ludwigshafen (DE). **LANGE, Arno** [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE). **WITTELER, Helmut** [DE/DE]; Im Höhnhausen 16, 67157 Wachenheim (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

A1

(54) Title: USE OF POLYISOBUTYLENE DERIVATIVES FOR TREATING METAL SURFACES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYISOBUTYLEN-DERIVATEN ZUR BEHANDLUNG VON METALLOBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to preparations for treating metal surfaces, especially for protecting them against corrosion, comprising at least one polyisobutylene modified by terminal, polar groups in addition to a solvent or solvent mixture. The invention also relates to a method for treating metal surfaces by bringing said metal surfaces into contact with said preparation, and coated metal surfaces.

WO 2004/009654

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Polyisobutylene-Derivaten zur Behandlung von MetalloberflächenZubereitungen zur Behandlung von Metalloberflächen, insbesondere zum Korrosionsschutz, mindestens umfassend ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobutylene sowie ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch. Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen durch Kontaktieren von Metalloberflächen mit besagter Zubereitung sowie beschichtete Metalloberflächen.

Verwendung von Polyisobutylen-Derivaten zur Behandlung von Metallocberflächen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Zubereitungen zur Behandlung von Metallocberflächen, insbesondere zum Korrosionsschutz, mindestens umfassend ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobutylen sowie ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Behandlung von
10 Metallocberflächen durch Kontaktieren von Metallocberflächen mit besagter Zubereitung sowie beschichtete Metallocberflächen.

Die Korrosion von Metallen stellt ein Problem bei der Herstellung, Verarbeitung und Verwendung von Gegenständen dar, die Metalle enthalten. Zur Verlangsamung oder Verhinderung der Korrosion werden daher Schutzfilme und/oder Korrosionsinhibitoren eingesetzt. Während ein Schutzfilm permanent auf das Metall aufgebracht wird, wird ein Korrosionsinhibitor üblicherweise Stoffen, wie beispielsweise flüssigen Mischungen zugesetzt, die bei Kontakt mit dem Metall Korrosion verursachen oder beschleunigen würden. Sowohl bei den Schutzfilmen als auch bei den Korrosionsinhibitoren kann es sich um Polymere oder Polymere enthaltende Formulierungen handeln.

25 Technisch gut geeignete Systeme müssen neben der korrosionsinhibierenden Wirkung einer Reihe von weiteren Anforderungen genügen. Sie sollen beispielsweise gleichmäßig auf die Metallocberfläche aufzubringen sein, eine gute Haftung zu ihr und nachfolgenden Vergütungsschichten aufweisen und insbesondere überlackierbar
30 sein. Sie sollen weiterhin eine gute Barrierefunktion gegenüber korrosionsstimulierenden Gasen und Flüssigkeiten haben, eine ausreichende Resistenz gegen mechanische Beanspruchung und gegen die Einwirkung von Feuchtigkeit, insbesondere elektrolythaltigen Flüssigkeiten, aufweisen und witterungsstabil sein. Des Weiteren
35 sollen die Komponenten der Schutzfilme bzw. Korrosionsinhibitoren leicht und in genügender Menge zugänglich und außerdem möglichst preiswert sein.

Es ist prinzipiell bekannt, Polyisobutylen oder Polyisobutylen-Derivate zum Korrosionsschutz einzusetzen. Beispielsweise offenbart Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edt. die Verwendung von hochmolekularem, mit Füllmaterial gefülltem Polyisobutylen zum Korrosionsschutz.

45 Polyisobutylen wird üblicherweise durch kationische Polymerisation mittels geeigneter Polymerisationskatalysatoren hergestellt. Bei der heute noch am weitesten verbreiteten technischen

Herstellmethode wird als Polymerisationskatalysator AlCl_3 eingesetzt. Die Produkte enthalten üblicherweise einen Restgehalt von Cl. Die Anwesenheit von Chlorid kann aber die Korrosion von Metallen deutlich beschleunigen und ist daher äußerst unerwünscht.

5 Weiterhin weisen Polyisobutylenderivate, die ausgehend von einem mittels AlCl_3 polymerisierten Polyisobutylen hergestellt wurden, oft einen vergleichsweise hohen Teergehalt auf, der gerade in wässrigen Korrosionsschutzsystemen unerwünscht ist. Außerdem sind mittels AlCl_3 hergestellte Polyisobutylen üblicherweise nicht

10 homopolymer und weisen nur einen niedrigen Gehalt an reaktiven α -Olefingruppen auf.

EP-A 156 310 offenbart die Umsetzung von Polyisobutylen mit Maleinsäureanhydrid zu Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen aufweisen-
15 dem Polyisobutylen (sogenanntes PIBSA) sowie die Verwendung der- artiger modifizierter Polyisobutylen zur Herstellung von wässri- gen und organischen Korrosionsschutzmitteln. Der Grad der Funk- tionalisierung mit Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen beträgt jedoch nur ca. 60%.

20 Die korrosionsinhibierende Wirkung derartiger PIBSA's mit niedri- gem Funktionalisierungsgrad ist nicht ausreichend. So beschreiben EP-A 247 728, EP-A 455 415 und WO 94/03564 wässrige und organische, PIBSA enthaltende Formulierungen, die zusätzlich 25 niedermolekulare Komponenten enthalten, um die Korrosionsschut- zwirkung zu steigern. Niedermolekulare Komponenten können jedoch bei der Witterung ausgesetzten Beschichtungen leicht ausgewaschen werden. Um dauerhaft wirksame, wetterstabile Korrosionsschutzfor-
30 mulierungen zu erhalten, ist es daher wünschenswert, möglichst keine niedermolekularen Bestandteile in der Formulierung zu ver- wenden, wobei die Formulierung dennoch eine möglichst gute Wir- kung haben sollte.

Unsere ältere, nicht vorveröffentlichte Anmeldung mit dem Akten-
35 zeichen DE 101 251 58.0 offenbart lineare, an einem Kettenende mit terminalen, polaren Gruppen funktionalisierte Polyisobutylen- derivate und deren Verwendung als korrosionsinhibierender Zusatz, wobei es sich bei den polaren Gruppen um Bernsteinsäurereste han- delt, die eine freie Carboxylgruppe oder ein Salz davon sowie
40 eine veresterte oder amidierte Carboxylgruppe aufweisen.

Unsere ältere, nicht vorveröffentlichte Anmeldung mit dem Akten- zeichen DE 101 476 50.7 offenbart lineare, an einem Kettenende mit terminalen, polaren Gruppen funktionalisierte Polyisobutylen-
45 derivate und deren Verwendung als korrosionsinhibierender Zusatz, wobei es sich bei den polaren Gruppen um Bernsteinsäurereste han- delt, bei denen mindestens eine Carboxylgruppe mit Polyethylen-

glykol-Substituenten oder Polyethylenglykol-Substituenten aufweisenden Gruppen derivatisiert ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Zubereitungen zur Behandlung von metallischen Oberflächen zur Verfügung zu stellen, die wenigstens eine der folgenden Verbesserungen der Metalloberfläche zur Folge haben: Verbesserter Korrosionsschutz, verbesserte Haftung für nachfolgende Vergütungsschichten (z. B. Lackierung oder Metallabscheidung), Passivierung oder glattere Oberfläche (beim Glänzen, Beizen, Elektropolieren).

Dementsprechend wurden Zubereitungen zur Behandlung von Metalloberflächen gefunden, die mindestens

15 (a) ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobutylen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50 000,

20 (b) ein Lösemittel oder ein Lösemittelgemisch, welches in der Lage ist, das Polyisobutylen-Derivat zu lösen, zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren, sowie

25 (c) optional weitere Komponenten umfassen, und es sich bei dem mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobutylen um eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe von

30 (A) linearem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von linearem Polyisobutylen, welches nur an einem Kettenende reaktiv ist,

35 (B) linearem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von linearem Polyisobutylen, welches an beiden Kettenenden reaktiv ist,

40 (C) verzweigtem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von verzweigtem Polyisobutylen, welches an mindestens 3 Kettenenden reaktiv ist,

handelt, und der Funktionalisierungsgrad der Kettenenden jeweils mindestens 65 % beträgt,

wobei im Falle (A) Bernsteinsäurereste bei denen mindestens eine Carboxylgruppe mit Polyethylenglykol-Substituenten oder Polyethylenglykol-Substituenten aufweisenden Gruppen derivatisiert ist, sowie Bernsteinsäurereste, die eine freie Carboxylgruppe oder ein 5 Salz davon und eine veresterte oder amidierte Carboxylgruppe aufweisen, als terminale, polare Gruppen ausgenommen sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um eine wässrige Zubereitung.

10

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Behandlung von Metallocberflächen gefunden, bei dem man die Metallocberfläche mit der geschilderten Zubereitung in Kontakt bringt, sowie ein Verfahren zum Korrosionsschutz, bei dem man eine metallische Oberfläche mit 15 der geschilderten Zubereitung beschichtet.

In einem weiteren Aspekt der Erfindung wurde die Verwendung von mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertem Polyisobutylen der eingangs geschilderten Art zum Behandeln von Metallen gefunden.

20

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen.

Für die erfindungsgemäße Zubereitung werden mit terminalen, polaren Gruppen modifizierte Polyisobutylen-Derivate eingesetzt. Es 25 kann sich dabei um lineare oder im wesentlichen lineare Polyisobutylen-Derivate handeln, die nur an einem Kettenende eine polare Gruppe aufweisen. Derartige Strukturen werden auch als Kopf-Schwanz-Strukturen bezeichnet. Es kann sich weiterhin um lineare oder im wesentlichen lineare Polyisobutylen-Derivate handeln, die 30 an beiden Kettenenden polare Gruppen aufweisen. Weiterhin können auch verzweigte Polyisobutylen-Derivate eingesetzt werden, welche mindestens 3 Kettenenden mit polaren Gruppen aufweisen. Die Erfindung ist nicht auf ein bestimmtes Verzweigungsmuster beschränkt, bevorzugt werden jedoch sternförmige Polyisobutylen-Derivate 35 eingesetzt, beispielsweise solche mit 3 oder 4 Armen. Selbstverständlich können für die erfindungsgemäße Zubereitung auch Gemische verschiedener Polyisobutylen-Derivate eingesetzt werden.

40 Die modifizierten Polyisobutylen-Derivate sind erhältlich durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobutylen als Ausgangsmaterial. Je nach der Art des gewünschten Polyisobutylen-Derivates werden als Ausgangsmaterial lineare oder im wesentlichen lineare Polyisobutylen, welche nur an einem Kettenende reaktiv, 45 lineare Polyisobutylen, die an beiden Kettenenden reaktiv sind

oder verzweigte Polyisobutylene, welche mindestens 3 reaktive Kettenenden aufweisen, eingesetzt.

Bei den reaktiven Gruppen an den Kettenenden kann es sich prinzipiell um beliebige Gruppen handeln, vorausgesetzt sie sind durch eine geeignete Reaktion zu einer terminalen, polaren Gruppe umzusetzen. Bevorzugt handelt es sich bei den reaktiven Gruppen um α -oder β -Olefingruppen sowie $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-X}$ -Gruppen, welche direkt oder nach Eliminierung über die Olefinstufe umgesetzt werden können. Um die eingangs genannten Funktionalisierungsgrade erreichen zu können, muss jeweils mindestens eine entsprechende Menge an reaktiven Kettenenden im unmodifizierten Polyisobutylene vorhanden sein. Polyisobutenketten mit einem nicht reaktiven Kettenende wie $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ werden nicht polar modifiziert, wirken nicht und/oder verschlechtern die Wirkung. Bevorzugt ist daher eine größere Menge an reaktiven Kettenenden vorhanden. Bevorzugt werden die reaktiven Kettenenden in prinzipiell bekannter Art und Weise im Zuge des Abbruchs der Polymerisation gebildet, es ist jedoch auch möglich, wenngleich nicht bevorzugt, die Kettenenden in einem separaten Reaktionsschritt mit reaktiven Gruppen auszustatten.

Der Funktionalisierungsgrad der modifizierten Polyisobutylene-Derivate mit terminalen, polaren Gruppen beträgt mindestens 65 %, bevorzugt mindestens 75 % und ganz besonders bevorzugt mindestens 85 %. Bei den nur an einem Kettenende polare Gruppen aufweisenden Polymeren bezieht sich diese Angabe nur auf dieses eine Kettenende. Bei den an beiden Kettenenden polare Gruppen aufweisenden Polymeren sowie den verzweigten Produkten bezieht sich diese Angabe auf die Gesamtzahl aller Kettenenden. Bei den nicht funktionalisierten Kettenenden handelt es sich sowohl um solche, die überhaupt keine reaktive Gruppe aufweisen wie um solche, die zwar eine reaktive Gruppe aufweisen, diese aber im Zuge der Funktionalisierungsreaktion nicht umgesetzt wurden.

Geeignete reaktive Polyisobutylene können beispielsweise durch kationische Polymerisation von Isobuten mittels BF_3 als Katalysator erhalten werden.

Zur Synthese geeigneter Ausgangsmaterialien setzt man bevorzugt reines Isobuten ein. Es können aber zusätzlich auch kationisch polymerisierbare Comonomere verwendet werden. Die Menge an Comonomeren sollte jedoch im Regelfalle weniger als 20 Gew.%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.% und insbesondere weniger als 5 Gew.% betragen.

Als Comonomere kommen vor allem Vinylaromaten wie Styrol und α -Methylstyrol, C₁-C₄-Alkylstyrole wie 2-, 3- und 4-Methylstyrol, sowie 4-tert.-Butylstyrol, Isoolefine mit 5 bis 10 C-Atomen wie 2-Methylbuten-1, 2-Methylpenten-1, 2-Methylhexen-1, 2-Ethylpenten-1, 2-Ethylhexen-1 und 2-Propylhepten-1 in Betracht.

Als Isobuten-Einsatzstoffe zur Synthese des Ausgangsmaterials eignen sich sowohl Isobuten selber als auch Isobuten-haltige C₄-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C₄-Raffinate, C₄-Schnitte aus der Isobuten-Dehydrierung, C₄-Schnitte aus Steam-crackern, FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalysed Cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenen 1,3-Butadien befreit sind. Erfindungsgemäß geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm 1,3-Butadien. Die Anwesenheit von Buten-1, cis- und trans-Buten-2 ist für das erfindungsgemäße Verfahren weitgehend unkritisch und führt nicht zu Selektivitätsverlusten. Typischerweise liegt die Konzentration in den C₄-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%. Bei Einsatz von C₄-Schnitten als Einsatzmaterial übernehmen die von Isobuten verschiedenen Kohlenwasserstoffe die Rolle eines inerten Lösungsmittels.

Als Katalysator können reines BF₃, seine Komplexe mit Elektronendonatoren oder Mischungen daraus eingesetzt werden. Elektronendonatoren (Lewis-Basen) sind Verbindungen, die ein freies Elektronenpaar, z.B. an einem O, N, P oder S-Atom, aufweisen und mit Lewis-Säuren Komplexe bilden können. Diese Komplexbildung ist in vielen Fällen erwünscht, da so die Aktivität der Lewis-Säure herabgesetzt wird und Nebenreaktionen zurückgedrängt werden. Beispiele für geeignete Elektronendonatoren sind Äther wie Di-Iso-propylether oder Tetrahydrofuran, Amine wie Triethylamin, Amide wie Di-Methylacetamid, Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol oder t-Butanol. Die Alkohole wirken außerdem als Protonenquelle und starten so die Polymerisation. Auch über Protonen aus ubiquitären Wasserspuren kann ein kationischer Polymerisationsmechanismus aktiv werden.

Als Lösungsmittel für die Polymerisation kommen alle organischen Verbindungen in Frage, die im gewählten Temperaturbereich flüssig sind und weder Protonen abspalten noch freie Elektronenpaare aufweisen. Zu nennen sind insbesondere cyclische und acyclische Alkane wie Ethan, iso- und n-Propan, n-Butan und seine Isomeren, Cyclopentan sowie n-Pantan und seine Isomeren, Cyclohexan sowie n-Hexan und seine Isomeren, n-Heptan und seine Isomeren sowie höhere Homologe, cyclische und acyclische Alkene wie Ethen, iso- und n-Propen, n-Buten, Cyclopenten sowie n-Penten, Cyclohexen sowie n-Hexen, n-Hepten, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol,

Toluol oder die isomeren Xyole. Die Kohlenwasserstoffe können auch halogeniert sein. Beispiele halogenierter Kohlenwasserstoffe umfassen Methylchlorid, Methylbromid, Methylenchlorid, Methylenbromid, Ethylchlorid, Ethylbromid, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Tri-5 chlorethan, Chloroform oder Chlorbenzol. Es können auch Gemische der Lösungsmittel eingesetzt werden, vorausgesetzt, es treten keine unerwünschten Eigenschaften auf.

Verfahrenstechnisch besonders empfehlenswert ist es, Lösungsmittel einzusetzen, die im gewünschten Temperaturbereich sieden. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise bei -80°C bis 0°C, bevorzugt, -50°C bis -5°C und besonders bevorzugt bei -30°C bis -15°C.

Bei der kationischen Polymerisation mit BF_3 werden weitgehend lineare Polyisobutene erhalten, die an einem Kettenende einen besonders hohen Gehalt an α -Olefin-Gruppen aufweisen. Bei geeigneter Reaktionsführung beträgt der α -Olefin-Gehalt nicht weniger als 80 %.

Reaktive Polyisobutylen, die an beiden Kettenenden reaktive α -Olefin-Gruppen aufweisen oder die verzweigt sind, können besonders elegant mittels lebender kationischer Polymerisation erhalten werden. Selbstverständlich können aber auch lineare Polyisobutylen, die nur an einem Kettenende eine α -Olefin-Gruppen aufweisen, mit dieser Methode synthetisiert werden.

Bei der lebenden kationischen Polymerisation wird Isobutyl mit einer geeigneten Kombination aus einem Initiatormolekül mit einer Lewis-Säure polymerisiert. Einzelheiten dieser Methode zur 30 Polymerisation sind beispielsweise in Kennedy u. Ivan, "Carbocationic Macromolecular Engineering", Hanser Publishers 1992 offenbart.

Geeignete Initiatormoleküle IX_n weisen eine oder mehrere Abgangsgruppen X auf. Bei der Abgangsgruppe X handelt es sich um eine Lewis-Base, die auch noch weiter substituiert sein kann. Beispiele für geeignete Abgangsgruppen umfassen die Halogene Fluor, Chlor, Brom und Iod, geradkettige und verzweigte Alkoxygruppen, wie $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$, $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}-$, $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}-$, $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O}-$, $\text{i-C}_4\text{H}_9\text{O}-$, $\text{sec.-C}_4\text{H}_9\text{O}-$ oder 40 $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{O}-$, sowie geradkettige und verzweigte Carboxygruppen wie $\text{CH}_3\text{CO-O}-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO-O}-$, $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{CO-O}-$, $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{CO-O}-$, $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{CO-O}-$, $\text{i-C}_4\text{H}_9\text{CO-O}-$, $\text{sec.-C}_4\text{H}_9\text{CO-O}-$, $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{CO-O}-$. Mit der oder den Abgangsgruppen verbunden ist der Molekülteil I, der unter Reaktionsbedingungen ausreichend stabile Carbokationen I^+ ausbilden kann. 45 Zur Auslösung der Polymerisation wird die Abgangsgruppe mittels einer geeigneten Lewis-Säure abstrahiert: $\text{I-X} + \text{S} \rightarrow \text{I}^+ + \text{XS}^-$ (gezeigt hier nur für den Fall $n=1$). Das entstehende Carbokation

I⁺ startet die kationische Polymerisation und wird in das entstehende Polymer eingebaut. Geeignete Lewis-Säuren sind beispielsweise AlX₃, TiX₄, BX₃, SnX₄, ZnX₂ wobei X für Fluor, Chlor, Brom oder Jod steht. Die Polymerisationsreaktion kann durch die Ver-

5 nichtung der Lewis-Säure abgebrochen werden, beispielsweise durch deren Reaktion mit Alkohol. Dabei bildet sich Polyisobutylene welches über terminale -C(CH₃)₂-X Gruppen verfügt, die anschließend in α- und β-Olefin-Endgruppen übergeführt werden können.

10 Als Initiatormolekül bevorzugt sind Strukturen, die tertiäre Carbokationen ausbilden können. Besonders bevorzugt sind Reste, die sich von den niederen Oligomeren des Isobutens H-[CH₂-C(CH₃)₂]_n-X ableiten, wobei n bevorzugt für 2 bis 5 steht. Mit derartigen Initiatormolekülen gebildete lineare reaktive Polyisobutylene

15 weisen nur an einem Ende eine reaktive Gruppe auf.

Lineare Polyisobutylene, die an beiden Ende reaktive Gruppen aufweisen, können erhalten werden, indem man Initiatormoleküle IXY einsetzt, die zwei Abgangsgruppen X bzw. Y aufweisen, wobei X und

20 Y gleich oder verschieden sein können. In der Technik bewährt haben sich Verbindungen, die -C(CH₃)₂-X Gruppen umfassen. Beispiele umfassen geradkettige oder verzweigte Alkylenreste C_nH_{2n} (wobei n vorzugsweise Werte von 4 bis 30 einnehmen kann), die auch von einer Doppelbindung oder einem Aromaten unterbrochen sein können,

25 wie beispielsweise

X-(CH₃)₂C-CH₂-C(CH₃)₂-Y, X-(CH₃)₂C-CH₂-C(CH₃)₂CH₂-C(CH₃)₂-Y,
 X-(CH₃)₂C-CH₂-C(CH₃)₂CH₂-C(CH₃)₂CH₂-C(CH₃)₂-Y oder
 X-(CH₃)₂C-CH₂-C(CH₃)₂CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)₂-Y,
 30 X-(CH₃)₂C-CH=CH-C(CH₃)₂-Y oder para und/oder meta
 X-(CH₃)₂C-C₆H₄-C(CH₃)₂-Y.

Verzweigte Polyisobutylene können erhalten werden, indem man Initiatormoleküle IX_n einsetzt, die 3 oder mehrere Abgangsgruppen

35 aufweisen, wobei die Abgangsgruppen gleich oder verschieden sein können. Beispiele geeigneter Initiatormoleküle umfassen X-(CH₃)₂C-C₆H₃-[C(CH₃)₂-Y]-C(CH₃)₂-Z als 1,2,4 und/oder 1,3,5-Iso-

mer, wobei die Abgangsgruppen bevorzugt gleich sind, aber auch unterschiedlich sein können. Weitere Beispiele für mono-, di-,

40 tri- oder polyfunktionelle Initiatormoleküle sind in dem eingangs zitierten Werk von Kennedy u. Ivan und der dort zitierten Literatur zu finden.

Die reaktiven Polyisobutylene werden mit geeigneten Reagenzien zu

45 den gewünschten Polyisobutylene-Derivaten mit terminalen, polaren Gruppen umgesetzt. Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n der hierzu als Ausgangsmaterial eingesetzten reaktiven Polyiso-

butylene beträgt 150 bis 50000, bevorzugt 200 bis 35 000, besonders bevorzugt 300 bis 6000, beispielsweise etwa 550, etwa 1000 oder etwa 2300.

5 Der Begriff "polare Gruppe" ist dem Fachmann bekannt. Bei den polaren Gruppen kann es sich sowohl um protische wie um aprotische polare Gruppen handeln. Die modifizierten Polyisobutylen-Derivate bestehen somit aus einem hydrophoben Molekülteil aus einem Polyisobutylenrest sowie aus terminalen Gruppen, die zumindest einen 10 gewissen hydrophilen Charakter aufweisen. Bevorzugt handelt es sich um stark hydrophile Gruppen. Die Begriffe "hydrophil" sowie "hydrophob" sind dem Fachmann bekannt.

Polare Gruppen umfassen beispielsweise Sulfonsäurerester,
15 Carboxylgruppen, Carbonsäureamide, die auch noch geeignet substituiert sein können, OH-Gruppen, Polyoxyalkylengruppen, Aminogruppen, Epoxyde oder geeignete Silane.

Geeignete Reaktionen zur Einführung von polaren Gruppen sind dem 20 Fachmann grundsätzlich bekannt. Im folgenden sind beispielhaft geeignete Reaktionen genannt, bei denen seitens des PIB's α -Olefingruppen als reaktive Gruppen verwendet werden.

Terminale Sulfonsäuregruppen lassen sich beispielsweise durch Um- 25 setzung des reaktiven PIB's mit Acetylsulfat einführen, wie beispielsweise von WO 01/70830 offenbart.

Mit Aminogruppen terminierte Derivate können durch Umsetzung mit Stickoxiden gefolgt von Hydrierung erhalten werden (WO 97/03946).
30

DE-A 100 03 105 offenbart eine Methode durch Hydroformylierung PIBs mit primären Alkoholgruppen zu synthetisieren. Diese können mit Alkylenoxiden, vorzugsweise Ethylenoxid auch noch alkoxyliert werden.

35 Produkte mit phenolischen Endgruppen lassen sich durch Alkylierung von Phenolen mit α -Olefin-Endgruppen aufweisenden PIBs mittels geeigneter Alkylierungskatalysatoren erhalten (US 5,300,701; WO 02/26840). Diese können noch weiter umgesetzt werden, beispielsweise zu Mannich Addukten (WO 01/25293; WO 40 01/25294) oder wie oben geschildert alkoxyliert werden.

Durch Epoxidierung gefolgt von der Umsetzung mit Ammoniak lassen sich Polyisobutylaminoalkohole erhalten (EP-A 476 485). Die 45 Epoxide lassen sich selbstverständlich auch direkt einsetzen.

Weiterhin kann das PIB mit Maleinsäureanhydrid zum Polyisobuteneylbernsteinsäureanhydrid (sogenanntem PIBSA) umgesetzt werden, wie beispielsweise von EP-A 156 310 offenbart. Bei der Umsetzung wird eine neue α -Olefingruppe am Kettenende erzeugt, die ein 5 zweites Mal mit Maleinsäureanhydrid zu einem Produkt mit zwei Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen am Kettenende umgesetzt werden kann (sogenanntem PIBBSA).

Die Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen sind bereits als solche terminale, polare Gruppen. Sie können aber auch als Basis für eine weitere Funktionalisierung dienen, wobei zu beachten ist, dass im Fall von linearem modifiziertem Polyisobutylen, welches nur an einem Kettenende polare Gruppen aufweist (Fall(A)), Bernsteinsäurereste bei denen mindestens eine Carboxylgruppe mit Polyethylen-15 glykol-Substituenten oder Polyethylenglykol-Substituenten aufwesenden Gruppen derivatisiert ist, sowie Bernsteinsäurereste, die eine freie Carboxylgruppe oder ein Salz davon und eine veresterte oder amidierte Carboxylgruppe aufweisen, als terminale, polare Gruppen ausgenommen sind.

20 Durch Hydrolyse können Carbonsäuregruppen gebildet werden, die auch in Salze umgewandelt werden können. Als Kationen in Salzen kommen vor allem Alkalimetallkationen, Ammoniumionen sowie Alkyllammoniumionen in Frage.

25 Die Bernsteinsäureanhydridgruppen können zur weiteren Derivatisierung beispielsweise mit polaren Reaktionspartnern wie Alkoholen oder Aminen umgesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich bei geeigneten polaren Reaktionspartnern um primäre Alkohole ROH oder 30 primäre Amine RNH₂ bzw. sekundäre Amine RR'NH, wobei R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, NH₂ oder NH₃⁺ und gegebenenfalls ein oder mehrere CH(O)-Gruppen trägt und gegebenenfalls nicht benachbarte -O- 35 und/oder -NH- und/oder tertiäre -N- Gruppen aufweist, und R' unabhängig von R dieselbe Bedeutung hat. Hierbei können beide Carbonsäuregruppen des Bernsteinsäureanhydrids zur Umsetzung kommen oder auch nur eine, während die andere Carbonsäuregruppe als freie Säuregruppe oder als Salz vorliegt. Die obigen 40 Substituenten können auch noch weiter, beispielsweise durch Alkoxylierung modifiziert werden. Weitere Synthesevarianten für die Derivatisierung von Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen sind in unseren Anmeldungen mit dem Aktenzeichen DE 101 251 58.0 und DE 101 476 50.7 genannt.

11

Es ist dem Fachmann auch bekannt, eine Bernsteinsäureanhydridgruppe unter geeigten Bedingungen in eine Bernsteinsäureimid-Gruppe überzuführen.

5 Die beschriebenen mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobutylen werden erfindungsgemäß zur Behandlung von Metallen eingesetzt. Sie können zu diesem Zwecke als solche in Substanz eingesetzt werden. Beispielsweise können geeignete Derivate gegebenenfalls nach leichtem Erwärmen auf eine metallische Oberfläche gesprüht oder gegossen werden.

10

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen eingesetzt, die mindestens ein Polyisobutyl-Derivat, ein geeignetes Lösemittel sowie optional weitere Komponenten umfassen.

15

Geeignete Lösemittel sind solche Lösemittel oder Lösemittelgemische, welche in der Lage sind, die gewählten Polyisobutyl-Derivate zu lösen, zu dispergieren, zu suspendieren oder zu emulgieren. Es kann sich dabei um organische Lösemittel oder Gemische davon oder um Wasser handeln. Beispiele organischer Lösemittel umfassen Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Gemische, wie sie z.B. bei der Raffination von Rohöl erhalten werden und z.B. als Petroleumbenzin, Kerosin, Solvesso® oder Risella® kommerziell erhältlich sind. Weitere Beispiele umfassen Ether wie THF oder Polyether wie Polyethylenglykol, Etheralkohole wie Butylglykol, Etherglykolacetate wie Butylglykolacetat, Ketone wie Aceton, Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol.

Bevorzugt sind Zubereitungen, die ein überwiegend wässriges Lösungsmittelgemisch umfassen. Darunter sollen solche Gemische verstanden werden, die zumindest 50 Gew. %, bevorzugt mindestens 65 Gew. % und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew. % Wasser enthalten. Weitere Komponenten sind mit Wasser mischbare Lösungsmittel. Beispiele umfassen Monoalkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol, höhere Alkohole wie Ethylenglykol oder Polyetherpolyole und Etheralkohole wie Butylglykol oder Methoxypropanol.

Besonders bevorzugt sind Zubereitungen, die Wasser als Lösemittel umfassen. Der pH-Wert einer wässrigen Lösung wird vom Fachmann je nach der Art der gewünschten Anmeldung bestimmt.

Die Menge des im Lösemittel gelösten, dispergierten, suspendierten oder emulgierten modifizierten Polyisobutyl-Derivates wird vom Fachmann je nach der Art des Derivates und nach der gewünschten Anwendung bestimmt. Im Regelfalle beträgt die Menge aber zwischen 0,1 bis 500 g/l, bevorzugt 0,5 bis 100 g/l und besonders bevorzugt 1 bis 50 g/l, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt

12

sein soll. Diese Angaben beziehen sich auf eine einsatzfertige Zubereitung. Selbstverständlich können auch Konzentrate gefertigt werden, die erst vor dem eigentlichen Einsatz vor Ort auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden.

5

Für die erfindungsgemäßen Zubereitungen werden modifizierte Polyisobutylen-Derivate mit einem möglichst hohen Funktionalisierungsgrad eingesetzt. Der Funktionalisierungsgrad mit terminalen, polaren Gruppen beträgt mindestens 65%, bevorzugt mindestens 10 75 %, besonders bevorzugt mindestens 85% und ganz besonders bevorzugt mindestens 90 %.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n des Polyisobutylen-Restes der modifizierten beträgt Polyisobutylen-Derivate beträgt 150 bis 15 50000, bevorzugt 200 bis 35 000 und besonders bevorzugt 300 bis 6000.

Bevorzugt werden Produkte für die erfindungsgemäßen Zubereitungen eingesetzt, bei denen der Quotient aus dem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n des PIB-Restes und der durchschnittlichen Anzahl der pro Molekül vorhandenen terminalen polaren Gruppen 300 bis 20 5000 beträgt. Bevorzugt beträgt der Quotient 300 bis 3000, und besonders bevorzugt 400 bis 1000. Letzterer Bereich ist insbesondere bei wässrigen Systemen regelmäßig empfehlenswert.

25

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Derivate werden bevorzugt Polyisobutene eingesetzt, welche eine Polydispersizität (M_w/M_n) zwischen 1,05 und 20, bevorzugt zwischen 1,1 und 5 und besonders bevorzugt zwischen 1,2 und 2 aufweisen.

30

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können darüber hinaus noch weitere Komponenten umfassen.

Bei weiteren Komponenten kann es sich beispielsweise um 35 Dispergierhilfsmittel, Emulgiermittel oder oberflächenaktive Verbindungen handeln. Beispiele umfassen kationische, anionische, zwitterionische oder nicht-ionische Tenside, wie beispielsweise Alkylalkoxylate mit Ethylen- und/oder Propylenoxideinheiten. Die Zubereitungen können auch noch weitere Korrosionsinhibitoren 40 umfassen, wie beispielsweise Butindiol, Benztriazol, Aldehyde, Amincarboxylate oder geeignete Phosphorsäureester.

Weiterhin können beispielweise Pigmente, beispielsweise Leitfähigkeitspigmente wie Ruß, Graphit oder Eisenphosphid oder Korrosionsschutzpigmente wie Zink- oder Calciumphosphate eingesetzt werden. Diese Hilfs- und Zusatzstoffe liegen im allgemeinen in

fein verteilter Form vor, d.h. ihre mittleren Teilchendurchmesser betragen im allgemeinen 0,005 bis 5 μm .

Weiterhin können auch noch weitere Polymere eingesetzt werden, 5 vorausgesetzt treten keine unerwünschten Eigenschaften auf. Beispiele umfassen Acrylate, Styrolacrylate oder Epoxide.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen wird eine Metallocberfläche mit der erfindungsgemäßen 10 Zubereitung in Kontakt gebracht, beispielsweise durch Sprühen, Tauchen oder Lackieren. Bei den Verfahren kann es sich beispielsweise um Entrostung, Entlackung, Metallbeizen, Elektropolieren oder Korrosionsschutz handeln. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen in Verfahren zum Korrosionsschutz eingesetzt. 15

Insbesondere kann es sich um ein Verfahren zum Korrosionsschutz handeln, bei dem eine metallische Oberfläche mit der erfindungsgemäßen Zubereitung beschichtet wird. Das in der erfindungsgemäßen Zubereitung enthaltene Lösemittel wird weitgehend entfernt, beispielsweise durch einfache Verdampfung, und auf der Metallocberfläche verbleibt ein dichter, die Metallocberfläche schützender Film aus dem oder den modifizierten Polyisobutylen-Derivaten sowie ggf. weiteren, in der Zubereitung vorhandenen 25 Komponenten. Der Polymerfilm kann selbstverständlich noch Reste von Lösemitteln enthalten.

Die Dicke derartiger Polymerfilme auf metallischen Oberflächen wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften gewählt. 30 Im allgemeinen sind aber schon überraschend dünne Schichten ausreichend, um die gewünschten Korrosionsschutzeffekte zu erzielen.

Im Anschluss an das Aufbringen des ersten Schutzfilms kann die Metallocberfläche mit weiteren Überzügen, beispielsweise Lackierungen oder Beschichtungen, versehen werden. Das Aufbringen der Überzüge erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren. 35

Zur Anwendung der erfindungsgemäßen Zubereitung geeignete Metalloberflächen umfassen im allgemeinen technisch übliche Werkstoffe 40 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium- und Magnesiumlegierungen, Eisen, Stahl, Kupfer, Zink, Zinn, Nickel, Chrom und technisch übliche Legierungen dieser Metalle. Weitere geeignete Metallocberflächen sind Edelmetalle, insbesondere Gold und Silber und ihre Legierungen. Weiterhin geeignet sind im allgemeinen 45 technisch übliche Metallüberzüge, die chemisch oder elektrochemisch hergestellt werden können, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zink und dessen Legierungen, bevorzugt metallisches

Zink, Zink/Eisen-, Zink/Nickel-, Zink/Mangan- oder Zink/Cobalt-Legierungen, Zinn und dessen Legierungen, bevorzugt metallisches Zinn, Legierungen des Zinns, die Cu, Sb, Pb, Ag, Bi und Zn enthalten, besonders bevorzugt solche, die als Lote, beispielsweise 5 in der Herstellung und Verarbeitung von Leiterplatten, eingesetzt werden und Kupfer bevorzugt in der Form, in der es auf Leiterplatten und metallisierten Kunststoffteilen eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können zur Behandlung von 10 nicht vorbehandelten Metallocberflächen eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Metallocberflächen jedoch vor der Behandlung gereinigt. Die Reinigung umfasst dabei bevorzugt unter anderem eine Entfettung der Metallocberfläche. Geeignete Reinigungs- bzw. Entfettungsverfahren sind dem Fachmann bekannt. Es ist auch möglich, 15 die erfindungsgemäße Zusammensetzung in einem Verfahrensschritt im Anschluss an ein Beizen oder eine Passivierung der Metallocberfläche, zum Beispiel in einem Lackierungsschritt, einzusetzen. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können auch als Reiniger-, Beiz- und Polierformulierungen verwendet werden, die dem Fachmann 20 bekannte Zusätze enthalten und in entsprechenden Verfahren eingesetzt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise die folgenden Schritte umfassen:

25 (a) gegebenenfalls Reinigung der Metallocberfläche zur Entfernung von Schmutz, Fetten oder Ölen,

(b) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,

30 (c) gegebenenfalls Pickling, um Rost und andere Oxide zu entfernen, gegebenenfalls in Anwesenheit der erfindungsgemäßen Zubereitung,

35 (d) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,

(e) Behandlung der Metallocberfläche mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung,

40 (f) gegebenenfalls Waschen mit Wasser, sowie

(g) gegebenenfalls Nachbehandlung, gegebenenfalls in Anwesenheit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Bei der Behandlung der Metallocberfläche kann es sich beispielsweise um eine Beschichtung mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung handeln. Bevorzugt wird danach ein Trockenschritt durchgeführt.

5

Es kann sich dabei auch um eine Passivierung, insbesondere eine Phosphatierung, nach dem Fachmann bekannten Methoden handeln. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Zubereitung eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe 10 von Ce, Ti, Zr, Hf, V, Fe, Co, Ni, Zn, Ca, Mn, Cr, Mo, W, Si oder B. Bevorzugt sind Cr(III)salze, Chromate, Molybdate und Wolframat sowie Fluorometallate des Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) und des Si(IV) in saurer Formulierung. Das Waschen mit Wasser erfolgt zwischen den Verfahrensschritten, um eine Verunreinigung der für den jeweils nächsten Verfahrensschritt eingesetzten Lösung mit der vorhergehenden Lösung zu vermeiden. Es ist jedoch auch möglich, auf einen, zwei oder alle Waschschritte (b), (d) und (f) zu verzichten.

20 Im Anschluss an die Verfahrensschritte (a) bis (g) kann die Metallocberfläche beispielsweise noch mit einem Lack versehen werden.

Mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung aufgebrachte Korrosionsschichten weisen eine sehr gute Haftung auf metallischen Oberflächen und mit nachfolgenden Vergütungsschichten auf und verleihen dauerhaften Korrosionsschutz. Sie sind witterungs- und auswaschstabil.

30 Die folgenden Versuche sollen die Erfindung näher erläutern:

Für die Korrosionstests wurden die folgenden PIB-Derivate eingesetzt:

35 Beispiel 1:

Modifiziertes Polyisobutylen mit hohem Funktionalisierungsgrad

Ausgangsmaterial:

40

Als Ausgangsmaterial wurde ein handelsübliches Polyisobuten mit einer mittleren Molmasse M_n von 550 g/mol (PIB₅₅₀) eingesetzt, hergestellt durch kationische Polymerisation von Isobuten unter Katalyse mit BF_3 (Glissopal[®] 550, Fa. BASF AG). Der mittels ¹³C-NMR bestimmte Gehalt an α -Olefingruppen betrug 88 %, der Gehalt an β -Olefingruppen 6 %, die Molgewichtsverteilung M_w/M_n 1,35.

16

1. Umsetzung von PIB₅₅₀ mit Phenol

6,4 mol Phenol wurden in 580 g Toluol in einer Rührapparatur gelöst. Dazu wurden 0,291 mol BF₃-Phenol zugegeben und unter N₂ bei 5 25°C gerührt. Anschließend wurde 3,2 mol des oben genannten PIB₅₅₀ innerhalb von 6 h bei 20 bis 25°C zudosiert und anschließend 17 h bei RT nachgerührt. Der Reaktorinhalt wurde mit 1 l Methanol deaktiviert und dann ca. ½ l Wasser zugegeben. Nach Phasentrennung wurde 4-PIB-Phenol abgetrennt und 2 x mit je 0,5 l Methanol 10 gewaschen.

2. Umsetzung von PIB₅₅₀-Phenol mit POCl₂

In einem 4 l-Vierhalskolben mit Rührer, Rückflusskühler, Blasenzähler und Waschflasche wurden nach Spülen mit Stickstoff 690 g 15 POCl₃ und 3 g AlCl₃ bei Raumtemperatur vorgelegt und auf 90°C erwärmt. 1930 g des gemäß 1 erhaltenen PIB₅₅₀-Phenols wurden zuerst in 750 ml Heptan gelöst und die Lösung innerhalb von ca. 70 min bei 90 bis 100°C zugegeben. Es war eine starke Gasentwicklung 20 beobachtbar. Nach Ende des Zulaufes wurde noch ca. 1 h bei 95 bis 105°C nachgerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Kolbeninhalt in einen Rundkolben übergeführt und am Rotationsverdampfer überschüssiges POCl₃ und Heptan bei 100°C und 100 mbar destillativ entfernt und PIB₅₅₀-Phenoxy-POCl₂ erhalten.

25

3. Umsetzung von PIB₅₅₀-Phenoxy-POCl₂ zu PIB₅₅₀-Phenoxy-Phosphorsäure

In der oben beschriebenen Apparatur wurden 2050 g des oben 30 erhaltenen PIB₅₅₀-Phenoxy-POCl₂, gelöst in 1500 ml Heptan, vorgelegt. Hierzu wurde eine Mischung aus 97,2 g Wasser und 400 ml THF innerhalb von 25 min bei 20 bis 30°C zugetropft. Schließlich wurde auf 60°C erwärmt und 30 min lang nachreagieren lassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Kolbeninhalt in einen Rundkolben 35 übergeführt und Lösemittel und Wasser am Rotationsverdampfer bei einer Endtemperatur von 100°C und einem Enddruck von 5 mbar abdestilliert. Es wurde PIB₅₅₀-Phenoxy-Phosphorsäure erhalten. Mittels ¹H-NMR wurde ein Funktionalisierungsgrad von 94 % bestimmt.

40

Beispiel 2:

Nachreinigung der gemäß Beispiel 1 erhaltenen PIB₅₅₀-Phenoxy-Phosphorsäure

45

100 g der gemäß Beispiel 1 erhaltenen PIB₅₅₀-Phenoxy-Phosphorsäure wurden in 1 l Heptan gelöst und im Scheidetrichter 2 x mit je 500 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und Heptan am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produkt wurde in 250 ml Xylol gelöst und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Dieser Vorgang wurde noch 1 x wiederholt. Das gereinigte Produkt enthielt nur noch ca. 10 ppm anorg. Cl.

10 Vergleichsbeispiel 1:

Modifiziertes Polyisobutylen mit niedrigem Funktionalisierungsgrad

15 Als Ausgangsmaterial wurde ein Polyisobuten mit einer mittleren Molmasse M_n von 1000 g/mol (PIB₁₀₀₀) eingesetzt, hergestellt durch kationische Polymerisation unter Katalyse mit AlCl₃. Das Produkt weist einen Gehalt von 9 % α -Olefin-Gruppen auf. (Hyvis® 10, Fa. BP Chemicals).

20

1. Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid zu PIBSA

In prinzipiell bekannter Art und Weise wurden 200 g des oben genannten PIB₁₀₀₀ zusammen mit 25 g Maleinsäureanhydrid in einem Röhrautoklaven vorgelegt. Nach Spülen mit Stickstoff wurde auf 220°C erhitzt (unter Eigendruck, ca. 1,2 bar) und der Autoklav 4 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen wurde der Autoklav entspannt. Es wurde PIBSA₁₀₀₀ erhalten.

30 Eine Probe des Ansatzes wurde mit Aceton von nicht regiertem Maleinsäureanhydrid und niedermolekularen Spaltprodukten befreit und ein ¹H-NMR angefertigt. Aus dem Verhältnis der Intergrale der terminalen t-Butylgruppe und der Protonen des Succinsäureanhydrid ergibt sich eine Funktionalisierungsgrad von 63%.

35

2. Umsetzung von PIBSA₁₀₀₀ mit Polyethylenglykol

120 g des erhaltenen PIBSA₁₀₀₀ wurden in einer Rührapparatur vorgelegt und 72 ml Toluol zugegeben. Die Lösung wurde auf 50°C erwärmt und 44 g Polyethylenglykol (mittlere Molmasse M_n 400 g/mol) zugetropft. Anschließend wurde für 30 min auf 120°C und für 45 min auf 135°C erhitzt. Nach Abkühlen und Umfüllen wurde das Lösemittel schließlich am Rotationsverdampfer bei 140°C und 5 mbar Enddruck abgezogen. Durch die Umsetzung wurde ein PIB-Bernsteinsäure-Halbester erhalten.

Korrosionstests:

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

5 Die Prüfbleche (2 cm x 5 cm, Stahl 1.0037) werden durch kathodische alkalische Entfettung und anschließendes elektrolytisches Entrostung vorbehandelt.

Von den oben beschriebenen modifizierten Polyisobutylen-Derivaten 10 wurden 1% ige Lösungen (Angabe in Gew. %) in THF hergestellt, und die Stahlplättchen für 30 min in diese Lösung gelegt. Anschließend wurden die Plättchen mit THF abgespült und mit Stickstoff trockengeblasen.

15 Die mit der PIB-Zubereitung behandelten Stahlplättchen wurden in einem verschlossenen Schraubglas mit einer Testlösung aus 0,2 Gew. % NaCl in Wasser (pH 7) bedeckt und für 1 Woche im verschlossenen Schraubglas gelagert. Der Inhalt des Glases wurde 1 x täglich durch Schütteln durchmischt.

20

Neben den beschriebenen Versuchen wurde als Nullprobe noch ein Vergleichsversuch mit einem unbehandelten Stahlblech durchgeführt.

25 Die Korrosionsschutzeffizienz ergibt sich durch Vergleich des Massenverlustes des mit und des ohne PIB-Beschichtung getesteten Bleches.

$$\text{Effizienz [%]} = [(\Delta M_0 - \Delta M) / (\Delta M_0)] * 100.$$

30

ΔM_0 : Massenverlust des Bleches ohne PIB-Derivate

ΔM : Massenverlust des Bleches mit Zusatz von PIB-Derivaten

35 Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung vorgenommen und der Mittelwert aus den beiden Versuchen gebildet. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 enthalten.

40	Versuch Nr.	Art des Polyisobutylens	Korrosionsschutzeffizienz
	Versuch 1	PIB mit hohem Funktionalisierungsgrad, Phosphorsäureendgruppen	+ 3,5 %
45	Versuch 2	Dto., nachgereinigt	+ 5,6 %

	Vergleichsversuch 1	PIB mit niedrigem Funktionalisierungsgrad, PEG-Endgruppe	- 3,5 %
5	Vergleichsversuch 2	Nullprobe, kein Zusatz von PIB	0

Tabelle 1: Ergebnisse von Versuchen und Vergleichsversuchen.

10 Die Versuche zeigen, dass die Korrosionsbeständigkeit des Stahlbleches durch die Behandlung mit einer erfindungsgemäßen Zubereitung im Vergleich zu einem unbehandelten Stahlblech zunimmt.

15 Durch die Behandlung mit einer nicht erfindungsgemäßen Zubereitung eines PIB-Derivates mit niedrigem Funktionalisierungsgrad nimmt die Korrosionsbeständigkeit hingegen sogar ab.

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Zubereitung zur Behandlung von Metallocerflächen mindestens
5 umfassend

10 (a) ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobutylen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50 000,

15 (b) ein Lösemittel oder ein Lösemittelgemisch, welches in der Lage ist, das Polyisobutylen-Derivat zu lösen, zu dispergieren, zu suspendieren oder zu emulgieren, sowie

15 (c) optional weitere Komponenten,

20 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobutylen um eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe von

25 (A) linearem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von linearem Polyisobutylen, welches nur an einem Kettenende reaktiv ist,

25 (B) linearem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von linearem Polyisobutylen, welches an beiden Kettenenden reaktiv ist,

30 (C) verzweigtem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von verzweigtem Polyisobutylen, welches an mindestens 3 Kettenenden reaktiv ist,

35 handelt, und der Funktionalisierungsgrad der Kettenenden jeweils mindestens 65 % beträgt,

40 wobei im Falle (A) Bernsteinsäurereste bei denen mindestens eine Carboxylgruppe mit Polyethylenglykol-Substituenten oder Polyethylenglykol-Substituenten aufweisenden Gruppen derivatisiert ist, sowie Bernsteinsäurereste, die eine freie Carboxylgruppe oder ein Salz davon und eine veresterte oder amidierte Carboxylgruppe aufweisen, als terminale, polare Gruppen ausgenommen sind.

45 2. Zubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Funktionalisierungsgrad mindestens 75 % beträgt.

3. Zubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Funktionalisierungsgrad mindestens 85 % beträgt.
4. Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Lösemittelgemisch um ein überwiegend wässriges Lösemittelgemisch handelt.
5. Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Lösemittel um Wasser handelt.
10. 6. Verfahren zur Behandlung von Metallocberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metallocberfläche mit einer Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 in Kontakt bringt.
15. 7. Verfahren gemäß Anspruch 6 umfassend die folgenden Schritte:
 - (a) gegebenenfalls Reinigung der Metallocberfläche zur Entfernung von Schmutz, Fetten oder Ölen,
 20. (b) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
 - (c) gegebenenfalls Pickling, um Rost und andere Oxide zu entfernen, gegebenenfalls in Anwesenheit der erfindungsgemäßen Zubereitung,
 25. (d) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
 - (e) Behandlung der Metallocberfläche mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung,
 30. (f) gegebenenfalls Waschen mit Wasser, sowie
 - (g) gegebenenfalls Nachbehandlung, gegebenenfalls in Anwesenheit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.
35. 8. Verfahren zum Korrosionsschutz, dadurch gekennzeichnet, dass man eine metallische Oberfläche mit einer Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 beschichtet.
40. 9. Metallische Oberfläche, umfassend mindestens eine Beschichtung mit einem mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobutylen sowie optional weiteren Komponenten, erhältlich durch Beschichten mit einer Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, gefolgt vom Entfernen des Lösemittels.
- 45.

10. Verwendung von mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobutylen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50 000 zum Behandeln von Metallen, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobutylen um eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe von

10 (A) linearem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von linearem Polyisobutylen, welches nur an einem Kettenende reaktiv ist,

15 (B) linearem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von linearem Polyisobutylen, welches an beiden Kettenenden reaktiv ist,

20 (C) verzweigtem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von verzweigtem Polyisobutylen, welches an mindestens 3 Kettenenden reaktiv ist,

25 handelt, und der Funktionalisierungsgrad der Kettenenden jeweils mindestens 65 % beträgt,

30 wobei im Falle (A) Bernsteinsäurereste bei denen mindestens eine Carboxylgruppe mit Polyethylenglykol-Substituenten oder Polyethylenglykol-Substituenten aufweisenden Gruppen derivatisiert ist, sowie Bernsteinsäurereste, die eine freie Carboxylgruppe oder ein Salz davon und eine veresterte oder amidierte Carboxylgruppe aufweisen als terminale, polare Gruppen ausgenommen sind.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07702A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F8/00 C23F11/173

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 255 538 A (D. E. SKILLICORN) 10 March 1981 (1981-03-10) column 2, line 16 -column 3, line 44 column 7, line 3 -column 8, line 29; claims 1-11 ---	1-5,8-10
X	EP 0 275 651 A (PETROLITE CORPORATION) 27 July 1988 (1988-07-27) the whole document ---	1
Y	US 5 081 209 A (YULIN WU) 14 January 1992 (1992-01-14) the whole document ---	1-10 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 24 October 2003	Date of mailing of the International search report 04/11/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07702

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 247 728 A (ICI PLC) 2 December 1987 (1987-12-02) cited in the application page 4, line 27 -page 5, line 17; claims 1-14 ----	1-10
P, Y	WO 03 029309 A (BASF AG) 10 April 2003 (2003-04-10) cited in the application claims 1-23 ----	1-10
A	EP 0 471 248 A (BASF AG) 19 February 1992 (1992-02-19) claims 1-5 ----	1
A	US 4 962 149 A (S. E. FRY) 9 October 1990 (1990-10-09) column 2, line 44 -column 3, line 50 column 4, line 19 - line 39 column 5, line 55 -column 7, line 45 column 8, line 3 - line 35; claims 1-4 ----	1
A	EP 0 252 372 A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 13 January 1988 (1988-01-13) claims 1-13 ----	1
A	EP 1 004 605 A (DOW CORNING CORPORATION) 31 May 2000 (2000-05-31) page 6, line 56 -page 7, line 34; claims 1-11 ----	1
A	US 5 753 771 A (H. XIE) 19 May 1998 (1998-05-19) claims 1,2 ----	1
A	WO 98 02468 A (BP CHEMICALS (ADDITIVES) LTD.) 22 January 1998 (1998-01-22) page 1, line 1 - line 13 page 2, line 16 - line 24; claims 1-6 ----	1
A	EP 0 786 477 A (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 30 July 1997 (1997-07-30) claims 1-7 ----	1
A	EP 0 561 249 A (BAYER AG) 22 September 1993 (1993-09-22) column 3, line 7 - line 51 column 4, line 22 -column 5, line 6; claims 1-6 ----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07702

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4255538	A	10-03-1981	NONE			
EP 275651	A	27-07-1988	EP JP NO	0275651 A1 63183183 A 875489 A	27-07-1988 28-07-1988 04-07-1988	
US 5081209	A	14-01-1992	US US	5118536 A 5135999 A	02-06-1992 04-08-1992	
EP 247728	A	02-12-1987	AT DE EP GR JP JP JP US ZA	57959 T 3765839 D1 0247728 A1 3001036 T3 2108325 C 8023074 B 62290887 A 4865647 A 8703096 A	15-11-1990 06-12-1990 02-12-1987 20-01-1992 06-11-1996 06-03-1996 17-12-1987 12-09-1989 30-12-1987	
WO 03029309	A	10-04-2003	DE WO	10147650 A1 03029309 A2	10-04-2003 10-04-2003	
EP 471248	A	19-02-1992	DE DE CA DE EP ES JP US US	4025961 A1 4030914 A1 2048507 A1 59108551 D1 0471248 A1 2097169 T3 4233916 A 5212248 A 5332791 A	20-02-1992 30-04-1992 17-02-1992 27-03-1997 19-02-1992 01-04-1997 21-08-1992 18-05-1993 26-07-1994	
US 4962149	A	09-10-1990	NONE			
EP 252372	A	13-01-1988	JP JP JP JP JP JP AU AU CA DE EP US	1779865 C 4069659 B 63006041 A 2075224 C 7108928 B 63006003 A 590923 B2 7463987 A 1274647 A1 3772471 D1 0252372 A1 4904732 A	13-08-1993 06-11-1992 12-01-1988 25-07-1996 22-11-1995 12-01-1988 23-11-1989 07-01-1988 25-09-1990 02-10-1991 13-01-1988 27-02-1990	
EP 1004605	A	31-05-2000	US EP JP KR	6069185 A 1004605 A1 2000159848 A 2000035643 A	30-05-2000 31-05-2000 13-06-2000 26-06-2000	
US 5753771	A	19-05-1998	US CA WO DE DE EP	5599881 A 2214529 A1 9627622 A1 69617650 D1 69617650 T2 0813553 A1	04-02-1997 12-09-1996 12-09-1996 17-01-2002 18-07-2002 29-12-1997	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07702

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5753771	A	JP	11501069 T	26-01-1999
WO 9802468	A	22-01-1998	AU 3549197 A EP 0912616 A1 WO 9802468 A1 JP 2001509825 T	09-02-1998 06-05-1999 22-01-1998 24-07-2001
EP 786477	A	30-07-1997	JP 8109218 A CA 2202483 A1 DE 69520834 D1 DE 69520834 T2 EP 0786477 A1 KR 229004 B1 US 5939495 A WO 9611958 A1	30-04-1996 25-04-1996 07-06-2001 06-09-2001 30-07-1997 01-11-1999 17-08-1999 25-04-1996
EP 561249	A	22-09-1993	DE 4208793 A1 DE 59301428 D1 EP 0561249 A1 ES 2085063 T3 JP 6073122 A US 5340879 A	23-09-1993 29-02-1996 22-09-1993 16-05-1996 15-03-1994 23-08-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP 03/07702

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F8/00 C23F11/173

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F C23F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht Kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 255 538 A (D. E. SKILLICORN) 10. März 1981 (1981-03-10) Spalte 2, Zeile 16 -Spalte 3, Zeile 44 Spalte 7, Zeile 3 -Spalte 8, Zeile 29; Ansprüche 1-11 —	1-5,8-10
X	EP 0 275 651 A (PETROLITE CORPORATION) 27. Juli 1988 (1988-07-27) das ganze Dokument —	1
Y	US 5 081 209 A (YULIN WU) 14. Januar 1992 (1992-01-14) das ganze Dokument — —/—	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 24. Oktober 2003	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 04/11/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Permentier, W

INTERNATIONALER FORSCHERCHENBERICHT

International Aktenzeichen
PCT/EP 03/07702

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 247 728 A (ICI PLC) 2. Dezember 1987 (1987-12-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 27 -Seite 5, Zeile 17; Ansprüche 1-14 ---	1-10
P, Y	WO 03 029309 A (BASF AG) 10. April 2003 (2003-04-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-23 ---	1-10
A	EP 0 471 248 A (BASF AG) 19. Februar 1992 (1992-02-19) Ansprüche 1-5 ---	1
A	US 4 962 149 A (S. E. FRY) 9. Oktober 1990 (1990-10-09) Spalte 2, Zeile 44 -Spalte 3, Zeile 50 Spalte 4, Zeile 19 - Zeile 39 Spalte 5, Zeile 55 -Spalte 7, Zeile 45 Spalte 8, Zeile 3 - Zeile 35; Ansprüche 1-4 ---	1
A	EP 0 252 372 A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 13. Januar 1988 (1988-01-13) Ansprüche 1-13 ---	1
A	EP 1 004 605 A (DOW CORNING CORPORATION) 31. Mai 2000 (2000-05-31) Seite 6, Zeile 56 -Seite 7, Zeile 34; Ansprüche 1-11 ---	1
A	US 5 753 771 A (H. XIE) 19. Mai 1998 (1998-05-19) Ansprüche 1,2 ---	1
A	WO 98 02468 A (BP CHEMICALS (ADDITIVES) LTD.) 22. Januar 1998 (1998-01-22) Seite 1, Zeile 1 - Zeile 13 Seite 2, Zeile 16 - Zeile 24; Ansprüche 1-6 ---	1
A	EP 0 786 477 A (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 30. Juli 1997 (1997-07-30) Ansprüche 1-7 ---	1
A	EP 0 561 249 A (BAYER AG) 22. September 1993 (1993-09-22) Spalte 3, Zeile 7 - Zeile 51 Spalte 4, Zeile 22 -Spalte 5, Zeile 6; Ansprüche 1-6 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 03/07702

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4255538	A	10-03-1981		KEINE		
EP 275651	A	27-07-1988	EP	0275651 A1	27-07-1988	
			JP	63183183 A	28-07-1988	
			NO	875489 A	04-07-1988	
US 5081209	A	14-01-1992	US	5118536 A	02-06-1992	
			US	5135999 A	04-08-1992	
EP 247728	A	02-12-1987	AT	57959 T	15-11-1990	
			DE	3765839 D1	06-12-1990	
			EP	0247728 A1	02-12-1987	
			GR	3001036 T3	20-01-1992	
			JP	2108325 C	06-11-1996	
			JP	8023074 B	06-03-1996	
			JP	62290887 A	17-12-1987	
			US	4865647 A	12-09-1989	
			ZA	8703096 A	30-12-1987	
WO 03029309	A	10-04-2003	DE	10147650 A1	10-04-2003	
			WO	03029309 A2	10-04-2003	
EP 471248	A	19-02-1992	DE	4025961 A1	20-02-1992	
			DE	4030914 A1	30-04-1992	
			CA	2048507 A1	17-02-1992	
			DE	59108551 D1	27-03-1997	
			EP	0471248 A1	19-02-1992	
			ES	2097169 T3	01-04-1997	
			JP	4233916 A	21-08-1992	
			US	5212248 A	18-05-1993	
			US	5332791 A	26-07-1994	
US 4962149	A	09-10-1990	KEINE			
EP 252372	A	13-01-1988	JP	1779865 C	13-08-1993	
			JP	4069659 B	06-11-1992	
			JP	63006041 A	12-01-1988	
			JP	2075224 C	25-07-1996	
			JP	7108928 B	22-11-1995	
			JP	63006003 A	12-01-1988	
			AU	590923 B2	23-11-1989	
			AU	7463987 A	07-01-1988	
			CA	1274647 A1	25-09-1990	
			DE	3772471 D1	02-10-1991	
			EP	0252372 A1	13-01-1988	
			US	4904732 A	27-02-1990	
EP 1004605	A	31-05-2000	US	6069185 A	30-05-2000	
			EP	1004605 A1	31-05-2000	
			JP	2000159848 A	13-06-2000	
			KR	2000035643 A	26-06-2000	
US 5753771	A	19-05-1998	US	5599881 A	04-02-1997	
			CA	2214529 A1	12-09-1996	
			WO	9627622 A1	12-09-1996	
			DE	69617650 D1	17-01-2002	
			DE	69617650 T2	18-07-2002	
			EP	0813553 A1	29-12-1997	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

International Patentzettel

PCT/EP 03/07702

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5753771	A	JP	11501069 T	26-01-1999
WO 9802468	A	22-01-1998	AU 3549197 A EP 0912616 A1 WO 9802468 A1 JP 2001509825 T	09-02-1998 06-05-1999 22-01-1998 24-07-2001
EP 786477	A	30-07-1997	JP 8109218 A CA 2202483 A1 DE 69520834 D1 DE 69520834 T2 EP 0786477 A1 KR 229004 B1 US 5939495 A WO 9611958 A1	30-04-1996 25-04-1996 07-06-2001 06-09-2001 30-07-1997 01-11-1999 17-08-1999 25-04-1996
EP 561249	A	22-09-1993	DE 4208793 A1 DE 59301428 D1 EP 0561249 A1 ES 2085063 T3 JP 6073122 A US 5340879 A	23-09-1993 29-02-1996 22-09-1993 16-05-1996 15-03-1994 23-08-1994